

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-099214

(43)Date of publication of application : 15.04.1997

(51)Int.Cl.

B01D 53/62  
B01D 53/14  
B01J 20/04

(21)Application number : 08-031531

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 20.02.1996

(72)Inventor : NAKAGAWA KAZUAKI  
OZU HIDEYUKI  
AKASAKA YOSHIHIRO  
TOMIMATSU MOROHIRO  
WATANABE AKIKO

(30)Priority

Priority number : 07196311 Priority date : 01.08.1995 Priority country : JP

**(54) SEPARATION OF GASEOUS CARBON DIOXIDE AND GASEOUS CARBON DIOXIDE ABSORBENT**

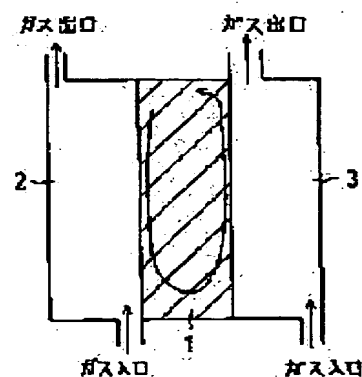
(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To separate gaseous carbon dioxide from a high temp. waste gas without requiring a cooling process by releasing gaseous carbon dioxide from a gaseous carbon dioxide absorbent in a higher temp. region than a temp. region, in which gaseous carbon dioxide absorption reaction occurs.

**SOLUTION:** A gaseous carbon dioxide-containing gas in the temp. region, in which the gaseous carbon dioxide absorption reaction occurs, is supplied to a passage 2.

The gaseous carbon dioxide absorption reaction of gaseous carbon dioxide with the absorbent occurs on the surface of a separation material, which faces the passage 2, and a reaction product is produced on the separation material 1. On the other hand, an optional gas in a temp. region higher than the temp. region, in which the gaseous carbon dioxide absorption reaction occurs, and in the temp. range, in which the releasing reaction of gaseous carbon dioxide occurs, is supplied to the passage 3. Then, the reaction product is moved to the

surface side of the separation material 1, which faces the passage 3, the releasing reaction of gaseous carbon dioxide from the reaction product occurs on the surface of the separation material 1, which faces the passage 3, and only gaseous carbon dioxide is released to the passage 3. Where, the gaseous carbon dioxide absorbent is, for example, a lithiated zirconia, an alkali metal oxide or an alkaline earth metal oxide.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

13.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3053362

[Date of registration] 07.04.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-99214

(43) 公開日 平成9年(1997)4月15日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/62			B 0 1 D 53/34	1 3 5 Z
53/14			53/14	A
B 0 1 J 20/04			B 0 1 J 20/04	C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-31531

(22) 出願日 平成8年(1996)2月20日

(31) 優先権主張番号 特願平7-196311

(32) 優先日 平7(1995)8月1日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 中川 和明

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 大図 秀行

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 赤坂 芳浩

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 外川 英明

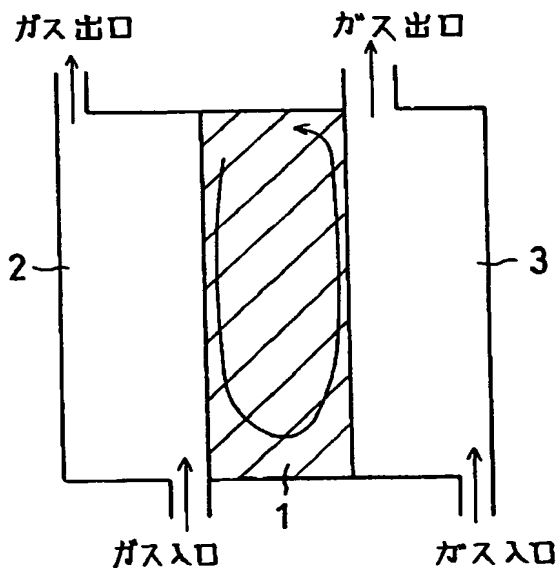
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭酸ガスの分離方法及び炭酸ガス吸収材

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、本発明は圧力制御なしで容易に炭酸ガスの分離ができる炭酸ガスの分離方法及び本発明は高温の排ガス中から炭酸ガスの分離をすることが可能な炭酸ガスの吸収材を提供することを目的とするものである。

【解決手段】 本発明は、温度差を駆動源として炭酸ガスの分離を行う炭酸ガスの分離方法、及び炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成する化合物からなる炭酸ガスの吸収材である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 特定温度領域で炭酸ガス吸収反応が生じ、かつ前記特定温度領域より高温の温度領域で炭酸ガス放出反応が生じる炭酸ガス吸収材と、炭酸ガスを含む気体を、前記特定温度領域において接触させ炭酸ガス吸収材に炭酸ガスを吸収させる工程と：前記特定温度範囲より高温の温度領域で炭酸ガス吸収材から炭酸ガスを放出させる工程からなる炭酸ガスの分離方法。

【請求項2】 特定温度領域で炭酸ガス吸収反応が生じ、かつ前記特定温度領域より高温の温度領域では炭酸放出反応が生じる炭酸ガス吸収材が、炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成する、リチウム化ジルコニア、アルカリ金属の酸化物、及びアルカリ土類金属の酸化物、から選ばれた少なくとも一種の化合物からなることを特徴とする請求項1記載の炭酸ガスの分離方法。

【請求項3】 リチウム化ジルコニアからなる炭酸ガス吸収材にアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の炭酸塩のうちの少なくとも一種をさらに添加したことを特徴とする請求項1記載の炭酸ガスの分離方法。

【請求項4】 リチウム化ジルコニアからなる炭酸ガス吸収材にリチウムアルミネートもしくはリチウムタンタレートを追加したことを特徴とする請求項1記載の炭酸ガス分離方法。

【請求項5】 炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成する、リチウム化ジルコニア、アルカリ金属の酸化物、及びアルカリ土類金属の酸化物、から選ばれた少なくとも一種の化合物からなることを特徴とする炭酸ガス吸収材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術の分野】 本発明は、炭化水素を主成分とする燃料を利用するエネルギープラントや化学プラント等から発生する排出ガス中から炭酸ガスを分離回収する炭酸ガスの分離方法及び炭酸ガス吸収材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、地球環境保全の観点から大気中に放出される炭酸ガス濃度の増加が問題となり、ガスタービンや燃料電池等、炭化水素を主成分とする燃料を利用するエネルギープラントや化学プラント等の排出ガスから炭酸ガスを回収してリサイクルする、あるいは無害化処理する等の試みがなされている。

【0003】 例えば、石川島播磨技報 第34巻 第2号 p. 83-p. 92には燃料電池の排出ガスから電極反応生成物である炭酸ガスを回収し、これを再使用する熔融炭酸塩燃料電池システムが開示されている。

【0004】 すなわち、熔融炭酸塩型燃料電池においては図4の(5)、(6)式に示す電極反応が生じるが、この熔融炭酸塩燃料電池システムは図4の矢印で示したようにアノード(燃料極)で生じる炭酸ガスを回収し、次いでカソード(空気極)側へ供給することにより再利

用するものである。

【0005】 しかしながら、通常熔融炭酸塩型燃料電池においては、この炭酸ガスの他にも水蒸気、水素、一酸化炭素、メタン等を含む混合ガスが排ガスとして発生するから、この混合ガスから炭酸ガスを分離して回収する必要がある。

【0006】 このような排ガス中から炭酸ガスを分離する方法としては、アルカノールアミン系溶媒を利用した吸収液法、酢酸セルロース膜等を使用した膜分離法などが知られている。

【0007】 これらの方法は、分離膜を介してガスの供給側と補集側に圧力差をつけ、補集側に炭酸ガスのみを透過させて補集する方法であり、圧力を制御するための設備等が必要となり、幅広い利用が妨げられる原因となっていた。

【0008】 また、これらの方法に使用される膜や溶媒などの材料の耐熱性の限界から、いずれの方法でも導入する排ガスの温度が約200℃以下である必要がある。したがって約600℃の排ガスを排出する熔融炭酸塩型燃料電池等、高温の排ガスを排出するシステムにおいては炭酸ガスを分離するために、熱交換などによって排ガスを冷却する工程が必要となり、結果的には炭酸ガス分離のために消費するエネルギーが大きくなってしまい、幅広い利用が妨げられていた。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記課題を解決するためになされたもので、本発明は圧力制御なしで容易に炭酸ガスの分解ができる炭酸ガスの分離方法を提供するものである。また、本発明は高温の排ガス中から冷却工程なしで炭酸ガスの分離をすることが可能な炭酸ガスの吸収材を提供することを目的とするものである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明の第1の発明は、特定温度領域で炭酸ガス吸収反応が生じ、かつ前記特定温度領域より高温の温度領域で炭酸ガス放出反応が生じる炭酸ガス吸収材と、炭酸ガス含有気体を、前記特定温度領域において接触させ炭酸ガス吸収材に炭酸ガスを吸収させる工程と：前記特定温度範囲より高温の温度領域で炭酸ガス吸収材から炭酸ガスを放出させる工程からなる炭酸ガスの分離方法である。

【0011】 本発明にかかる炭酸ガス含有気体とは炭化水素を主成分とする燃料を利用するエネルギープラントや化学プラント等から発生する炭酸ガスを含む排出ガスが挙げられる。

【0012】 また、本発明の第2の発明は、炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成する、リチウム化ジルコニア、アルカリ金属の酸化物、及びアルカリ土類金属の酸化物、から選ばれた少なくとも一種の化合物からなることを特徴とする炭酸ガス吸収材である。

【0013】 以下に図面を用いて本発明の第1の発明を

具体的に説明する。図1は本発明の第1の発明の一実施形態である炭酸ガス分離装置を示す概略図である。

【0014】図1において、1は炭酸ガス吸収材を含有する炭酸ガス分離材、3は回収すべき炭酸ガス含有気体の流路であり、3は回収された炭酸ガスの流路である。流路2と流路3は分離材1を介してそれぞれ逆の面に設けられている。炭酸ガス分離材はシート状かあるいはベレット状の形状のものでよい。まず、流路2に上記

(1)に示される炭酸ガスの吸収反応が生じる温度領域の炭酸ガス含有気体を供給する。そこで分離材1の流路2に対する面では、炭酸ガス吸収材と炭酸ガスによって炭酸ガス吸収反応が生じ、分離材1では反応生成物が生成する。一方、流路3には(2)に示される炭酸ガスの放出反応が生じる温度領域の任意のガスを供給する。しかるに反応生成物は分離材1の流路3に面する側に移動し、分離材1の流路3に対する面では、反応生成物からの炭酸ガスの放出反応が生じ、炭酸ガスのみを流路3に放出させるものである。反応生成物の分離材1の流路3に面する側への移動を促進するために流動床などの手段を用いることが好ましい。

【0015】また、図2は本発明の第1の発明の別の実施形態である炭酸ガス分離装置を示す概略図である。図2において、1は炭酸ガス吸収材を含有する炭酸ガス分離材、4は気体流路である。分離材1は気体流路4内に設けられている。炭酸ガス分離材はシート状かあるいはベレット状のものでよい。流路4に炭酸ガスの吸収反応が生じる温度領域の炭酸ガス含有気体を供給すると、分離材1の流路4に対する面では、炭酸ガス吸収材と炭酸ガスによって炭酸ガスの吸収反応が生じ、反応生成物が生成する。次に炭酸ガス含有気体の供給を止め、しかる後に炭酸ガスの放出反応が生じる温度領域の任意のガスを供給すると、反応生成物から炭酸ガスの放出反応が生じ、炭酸ガスの濃縮ガスを流路4に放出させることができる。

【0016】また、図3は本発明の第1の発明である別の実施形態である炭酸ガス分離装置を示す概略図である。図3において21、22は炭酸ガス吸収筒である。炭酸ガス吸収筒21、22はそれぞれ内部に炭酸ガス吸収材を含有する炭酸ガス分離材1、1'、気体流路4、4'をそなえ、また炭酸ガス含有気体入口23、23'、気体出口24、24'、回収ガス入口25、25'、回収ガス出口26、26'を備えている。

【0017】炭酸ガス吸収筒21、22における炭酸ガス含有気体入口23と23'はそれぞれ配管Aに接続されバルブ27、27'によってそのガス流路が切り換えられる構造となっている。

【0018】炭酸ガス吸収筒21、22における回収ガス入口25、25'も同様にそれぞれ配管Bに接続され、バルブ28、28'によってガス流路が切り換えられる構造となっている。

【0019】まず、バルブ27を開け、バルブ27'を閉じ、配管Aを通じて炭酸ガス含有気体入口23より炭酸ガス吸収筒21の流路4へ炭酸ガスの吸収反応が生じる温度の炭酸ガス含有気体を供給する。このときバルブ28は閉じられている。

【0020】炭酸ガス吸収筒21の分離材1では炭酸ガス吸収材と炭酸ガスによって炭酸ガスの吸収反応が生じ、反応生成物が生成する。炭酸ガスが吸収された後の残ガスは気体出口24から外部に排出される。(動作

1)

吸収筒21の分離材1において一定量まで炭酸ガスの吸収反応を生じさせた後、バルブ27を閉じ、バルブ28を開け配管Bを通じて回収ガス入口25より炭酸ガス吸収筒21の流路4へ炭酸ガスの放出反応が生じる温度の任意のガスを供給する。すると分離材1における反応生成物から炭酸ガスの放出反応が生じ、炭酸ガスが濃縮されたガスが回収ガス出口26から外部に放出される。

(動作2)

一方このように炭酸ガス吸収筒21において炭酸ガス放出反応を生じさせて炭酸ガスが濃縮された回収ガスを得ている間、バルブ27'を開け、配管Aより炭酸ガス吸収筒22の流路4'に炭酸ガス吸収反応が生じる温度の炭酸ガス含有ガスを供給する。炭酸ガス吸収筒22の分離材では炭酸ガス吸収材と炭酸ガスによって炭酸ガスの吸収反応が生じ、反応生成物が生成する。炭酸ガスが吸収された後の残ガスは気体出口24'から外部に排出される。(動作3)

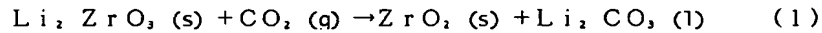
炭酸ガス吸収筒22の分離材1において一定量まで炭酸ガスの吸収反応を生じさせた後、バルブ27'を閉じ、バルブ28'を開け配管Bを通じて回収ガス入口25より炭酸ガス吸収筒21の流路4へ炭酸ガスの放出反応が生じる温度の任意のガスを供給する。すると分離材1における反応生成物から炭酸ガスの放出反応が生じ、炭酸ガスが濃縮されたガスが回収ガス出口26'から外部に放出される。(動作4)

次に以上の動作1～動作4を繰り返すことにより連続的に炭酸ガス含有気体から炭酸ガスの回収がなされる。すなわち、炭酸ガス吸収筒21で炭酸ガス含有気体から炭酸ガスを回収している間、炭酸ガス吸収筒22で炭酸ガスを回収ガスに放出させる。次に炭酸ガス吸収筒21で炭酸ガスを回収ガスに放出させている間に、炭酸ガス吸収筒21で炭酸ガス含有気体から炭酸ガスを回収する。この操作を繰り返して行うものである。この操作の繰り返しはそれぞれの気体の入口のバルブの操作によって実現することができる。

【0021】前記炭酸ガス吸収筒の数は2に限定するものではなく、必要に応じて2以上の複数とすることができる。このように、複数個の、特定温度領域で炭酸ガスとの吸収反応が生じ、かつ前記特定温度領域より高温の温度領域で炭酸ガスの放出反応が生じる炭酸ガス吸収材

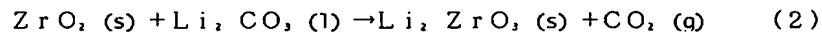
と、炭酸ガス含有ガス入口及びガス出口を備えた容器に対し、炭酸ガス含有ガスを順次供給して炭酸ガスの回収させることにより、連続的に炭酸ガスの回収を行うことができる。

【0022】本発明の第1の発明で使用される特定温度領域で炭酸ガス吸収反応が生じ、かつ前記特定温度領域より高温の温度領域で炭酸ガス放出反応が生じる炭酸ガス吸収材としては、本発明の第2の発明である炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成する、リチウム化ジルコニ\*



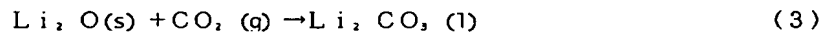
【0025】

※ ※【化2】



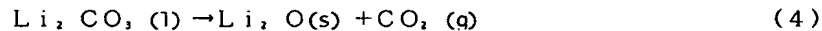
ここで(1)は400℃～580℃の温度で生じるため、400℃～580℃の温度の炭酸ガス含有気体から選択的に炭酸ガスを吸収し、液体と固体からなる反応生成物を生成する。また(2)の反応は600℃以上の温度条件下で生じるため、前記(1)の反応にて生成した反応生成物を600℃以上の温度条件下におくことにより炭酸ガスを放出させることができる。

【0026】またLi<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>もほぼ同様の温度条件下で炭酸ガスの吸収反応により、ZrO<sub>2</sub>(s)とLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(l)が生成し、またその反応生成物から炭酸ガスの放出反応を生じる。炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成する上述のリチウム化ジルコニアは炭酸ガスの吸収★



【0029】

☆ ☆【化4】



ここで(3)は700℃～1000℃の温度で生じるため、700℃～1000℃の温度の炭酸ガス含有気体から選択的に炭酸ガスを吸収し、液体と固体からなる反応生成物を生成する。また(4)の反応は1100℃以上の温度条件下で生じるため、前記(3)の反応にて生成した反応生成物を1100℃以上の温度条件下におくことにより炭酸ガスを放出させることができる。

【0030】Na<sub>2</sub>Oは、700℃～1700℃の温度で炭酸ガスの吸収反応を生じるため700℃以上1700℃未満の温度の炭酸ガス含有気体から選択的に炭酸ガスを吸収し、液体と固体からなる反応生成物を生成する。また1800℃以上で反応生成物からの炭酸ガス放出反応が生じるため、1800℃以上の温度条件下におくことにより炭酸ガスを放出させることができる。

【0031】MgOは、300℃～400℃の温度で炭酸ガスの吸収反応を生じるため300℃以上400℃未満の温度の炭酸ガス含有気体から選択的に炭酸ガスを吸収し、反応生成物を生成する。また400℃以上で反応生成物からの炭酸ガス放出反応が生じるため、400℃以上の温度条件下におくことにより炭酸ガスを放出させることができる。

【0032】CaOは、600℃～800℃の温度で炭酸ガスの吸収反応を生じるため600℃以上800℃未

\*ア、アルカリ金属の酸化物、アルカリ土類金属の酸化物から選ばれる少なくとも一種の化合物が挙げられる。

【0023】炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成するリチウム化ジルコニアとしてはLi<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>ZrO<sub>4</sub>などが挙げられる。例えば、Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>は以下の(1)の反応にて炭酸ガスを吸収し、(2)の反応で炭酸ガスを放出する。

【0024】

【化1】

★反応(1)及び放出反応(2)の前後で常に固体の化合物が存在することになるため、吸収反応(1)及び放出反応(2)による状態変化が小さいため、反応の可逆性が高く、繰り返し利用に適している。

【0027】炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成するアルカリ金属の酸化物としては、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>Oが挙げられる。また炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成するアルカリ土類金属の酸化物としては、MgO、CaOが挙げられる。Li<sub>2</sub>Oは以下の(3)の反応にて炭酸ガスを吸収し、(4)の反応で炭酸ガスを放出する。

【0028】

【化3】

満の温度の炭酸ガス含有気体から選択的に炭酸ガスを吸収し、液体と固体からなる反応生成物を生成する。また600℃以上で反応生成物からの炭酸ガス放出反応が生じるため、800℃以上の温度条件下におくことにより炭酸ガスを放出させることができる。

【0033】上記炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成する、リチウム化ジルコニア、アルカリ金属の酸化物、アルカリ土類金属の酸化物から選ばれる少なくとも一種の化合物からなる吸収材はそれぞれ単独で用いてもよいし、各種添加物を添加した状態であってもよい。

【0034】添加物としてはLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の炭酸塩が挙げられる。アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の炭酸塩と混合して用いることにより炭酸ガスの吸収を促進するとともに吸収、放出反応による形態変化の影響をできる限り小さくすることができるため添加することが好ましい。アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の炭酸塩は、リチウム化ジルコニア、アルカリ金属の酸化物、アルカリ土類金属の酸化物の少なくとも一種の5～25mol%添加することが望ましい。特に好ましくは炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成するリチウム化ジルコニアに対し、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の炭酸塩を添加したものである。

【0035】リチウム化ジルコニアは炭酸ガスの吸収、放出反応による形態変化が少なくそのため反応の可逆性が高く、くり返し利用に適している点で好ましいが、さらに上記炭酸塩を添加すると、該炭酸塩が $\text{Li}_2\text{ZrO}$ 、粒子からなる多孔質体の細孔内に保持され、前記

(1)、(2)式に基づく炭酸ガスの吸収・放出反応に伴う体積変化を低減させる。このため多孔質構造を長期間保持させることができる。すなわちこの作用によりくり返し利用する際に $\text{Li}_2\text{ZrO}$ 、粒子が剥離、飛散し、ガスと共に運び去られるという現象を防止することができる。アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の炭酸塩は、リチウム化ジルコニア( $\text{Li}_2\text{ZrO}$ )に対し、3~25mol%添加することが好ましい。3mol%以下では多孔質体構造保持の効果が十分ではなく、また15mol%以上では炭酸ガス吸収反応に伴って生成する炭酸リチウムを保持する細孔の確保が困難となる。より好ましくは5~15mol%である。また炭酸ガスの吸収材として、リチウム化ジルコニアを使用する際は $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{K}_2\text{CO}_3$ を50:50~70:30(mol比)の混合比で混合した混合炭酸塩を用いることが望ましい。

【0036】また、別の添加剤として炭酸ガスの吸収材に、炭酸ガス吸収材の支持体として作用するリチウムアルミネートもしくはリチウムタンタレートなどの複合酸化物からなるセラミックスの粉体をさらに添加してもよい。この粉体は炭酸塩に対して安定であるため、炭酸ガス吸収材の支持体として適している。

【0037】リチウムアルミネートとしては、 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 、 $\beta\text{-LiAlO}_2$ 、 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ から選ばれる少なくとも一種が挙げられる。リチウムタンタレートとしては $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{TaO}_6$ が挙げられる。

【0038】特に好ましくは、炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成するリチウム化ジルコニアに対し、リチウムアルミネートもしくはリチウムタンタレートを添加したものである。

【0039】添加されるリチウムアルミネートもしくはリチウムタンタレートは $\text{Li}_2\text{ZrO}$ 、粒子と均一に混合されることにより $\text{Li}_2\text{ZrO}$ 、粒子の間に配置され、前記反応式(1)(2)に基づく炭酸ガスの吸収・放出反応に伴い高温環境に曝されることによって進行する $\text{Li}_2\text{ZrO}$ 、粒子の合体・成長挙動を低減し、多孔質構造を安定的に維持しようとするものである。リチウムアルミネートもしくはリチウムタンタレートは前記高温環境において化学的に安定に存在できる。この効果により、 $\text{Li}_2\text{ZrO}$ 、粒子が多孔質構造から剥離・飛散しガスと共に運び去られるという現象を防止ことができ、また $\text{Li}_2\text{ZrO}$ 、粒子の比表面積を維持し、炭酸ガスの吸収・放出反応の速やかな進行を維持することができる。

【0040】好ましい添加量は、 $\text{Li}_2\text{ZrO}$ 、粒子に対し、13~36重量%程度であり、より好ましくは20~30重量%の範囲である。この理由は、13%以下では、粒子の合体・成長を抑制するための効果が十分でなく、また36%以上では粒子の合体・成長を抑制する効果の割に主たる炭酸ガス吸収材である $\text{Li}_2\text{ZrO}$ 、粒子の含有率が低下するデメリットの方が大きく、効率的ではないからである。

【0041】本発明の炭酸ガス吸収材は、炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成する、リチウム化ジルコニア、アルカリ金属の酸化物、アルカリ土類金属の酸化物から選ばれる少なくとも一種の化合物の粉体、あるいはこの粉体に添加物を添加した混合粉体から形成した多孔質体であってペレット状あるいはシート状の形に成形した分離材の形で使用されることが好ましい。このとき粉体の平均粒径は $0.01\mu\text{m}$ ~ $1.0\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、この多孔質体は、リチウムアルミネートなどの複合酸化物のセラミックスからなる多孔質層で両面を支持し、強度を向上させていてもよい。

【0042】ペレット状の炭酸ガス吸収材は、平均粒径 $0.01\mu\text{m}$ ~ $1.0\mu\text{m}$ の炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成する、リチウム化ジルコニア、アルカリ金属の酸化物、アルカリ土類金属の酸化物から選ばれる少なくとも一種の化合物の粉体、またはこの粉体に添加物を添加した混合粉体をできるだけ均一混合した後、形が崩れない程度の圧力で成形することにより得ることができる。

【0043】また、シート状の炭酸ガスの吸収材は例えば次のように作成される。まず、平均粒径 $0.01\mu\text{m}$ ~ $1.0\mu\text{m}$ の炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成する、リチウム化ジルコニア、アルカリ金属の酸化物、アルカリ土類金属の酸化物から選ばれる少なくとも一種の化合物の粉体、あるいは、この粉末に複合酸化物からなるセラミックスを添加した混合粉末と、トルエンなどの溶媒、ポリビニルブチラール、フタル酸ジブチルなどのバインダーとともに湿式混合してスラリーを調合する。次にドクターブレード法によってフィルム化し、加熱脱脂して多孔質体を形成する。しかる後、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の炭酸塩を溶融含浸させてもよい。

【0044】図1に示す炭酸ガス吸収装置の炭酸ガス吸収材を含む分離材1の吸収材として $\text{Li}_2\text{ZrO}$ 、を使用した場合、まず、流路2に、上記(1)に示される炭酸ガスの吸収反応が生じる約 $400^\circ\text{C}$ ~ $580^\circ\text{C}$ の温度の炭酸ガス含有気体を供給する。そこで分離材1の流路2に対する面では、炭酸ガス吸収材と炭酸ガスによって(1)の炭酸ガス吸収反応が生じ、分離材1では反応生成物である $\text{ZrO}_2(s)$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ が生成する。一方、流路3には(2)に示される炭酸ガスの放出反応が生じる $600^\circ\text{C}$ 以上の温度の気体を供給すると、反応生

成物である。 $ZrO_2(s)$ と $Li_2CO_3$ は流路3において加熱され(2)の反応が生じ、炭酸ガスが流路3に放出されることになる。分離材1においては流動床等の手段により流路2に対していた分離材1の面を流路3に対すよう移動させることが好ましい。

【0045】炭酸ガス吸収材として、その他の吸収材、例えば $Li$ 、 $ZrO$ 、など炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成するリチウム化ジルコニアや、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ などの炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成するアルカリ金属の酸化物、 $MgO$ 、 $CaO$ などの炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成するアルカリ土類金属の酸化物を使用した場合も流路2には、炭酸ガスの吸収反応が生じる温度領域の炭酸ガス含有気体を供給し、次いで流路3には炭酸ガスの放出反応が生じる温度領域の気体を供給すればよい。

【0046】また、図2に示す炭酸ガス分離装置の炭酸ガス分離材1として $Li$ 、 $ZrO_2$ を使用した場合、まず、流路4に上記(1)に示される炭酸ガスの吸収反応が生じる約 $400^{\circ}C \sim 580^{\circ}C$ の温度の炭酸ガス含有気体を供給する。そこで吸収材1では、炭酸ガス吸収材と炭酸ガスによって(1)の炭酸ガス吸収反応が生じ、反応生成物である $ZrO_2(s)$ 、 $Li_2CO_3$ が生成する。ついでいったん炭酸ガス含有気体の供給を止め、ついで流路4は(2)に示される炭酸ガスの放出反応が生じる $600^{\circ}C$ 以上の温度の気体を供給する。 $ZrO_2(s)$ 、 $Li_2CO_3$ は流路4において加熱され(2)の反応が生じ、炭酸ガスを流路4に放出することになる。

【0047】炭酸ガス吸収材として、その他の吸収材、例えば $Li$ 、 $ZrO$ 、など炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成するリチウム化ジルコニアや、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ などの炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成するアルカリ金属の酸化物、 $MgO$ 、 $CaO$ などの炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成するアルカリ土類金属の酸化物を使用した場合も、流路4には、炭酸ガスの吸収反応が生じる温度領域の炭酸ガス含有気体を供給し、ついで、いったん炭酸ガス含有気体の供給を止め、ついで流路4に炭酸ガスの放出反応が生じる温度領域の気体を供給すればよい。

【0048】本発明の第1発明の炭酸ガスの吸収材として、本発明の第2の発明の炭酸ガスの吸収材を用いると、炭酸ガス放出反応が炭酸ガス吸収反応より高い温度で行なわれるため、供給された排ガスの温度よりも高い温度の濃縮炭酸ガスが回収できる。したがって、この濃縮炭酸ガスは高温の炭酸ガスの供給が必要とされる用途に使用することができる。例えば本発明の第1発明の炭酸ガスの吸収材として本発明の第2の発明の炭酸ガスの吸収材を用いて炭酸ガスの分離方法は、例えば、図3に示されるような熔融炭酸塩型燃料電池における排ガス中の炭酸ガスのリサイクルに好適に使用される。

【0049】図3に炭酸ガス分離装置をもった熔融炭酸

塩型燃料電池発電システムの概略図を示す。図3において11はアノード、12はカソード、13はリフォーマ、14はシフトコンバータ、15は炭酸ガス分離装置である。アノード11で発生する排ガスはシフトコンバータ14に送られる。シフトコンバータは、排ガス中の一酸化炭素から、 $CO + H_2 \rightarrow H_2 + CO_2$  (シフト反応)を利用して水素を得ようとする反応装置である。その後、排ガスは炭酸ガス分離装置に送られ炭酸ガスのみを分離し、分離された炭酸ガスを再びカソードに供給するというものである。アノード(燃料極)で生じる炭酸ガスを回収し、ついでカソード(空気極)側へ供給する場合、カソード(空気極)側へ供給する炭酸ガスは $650^{\circ}C$ 付近である必要がある。ここで、炭酸ガス分離装置に本発明の第1発明の炭酸ガスの吸収材として本発明の第2の発明の炭酸ガスの回収材を用いた炭酸ガスの分離方法を適用すれば、 $600^{\circ}C$ 以上の濃縮炭酸ガスが得られるため、炭酸ガスの加熱などに必要とされるエネルギーの大幅な節約となる。

【0050】本発明の第1の発明によれば、炭酸ガスの分離を温度差を駆動力として行なうことができるため、供給する排ガス、及び回収された炭酸ガスの圧力の制御が不要で温度差のみを制御することにより炭酸ガスの分離が行なえるため容易に炭酸ガスの分離が可能である。

【0051】本発明の第2の発明によれば $500^{\circ}C$ を超える高温の排気ガスの中から高効率に炭酸ガスを分離することができる。また、本発明の第1発明の炭酸ガスの吸収材として、本発明の第2の発明の炭酸ガスの吸収材を用いると、 $500^{\circ}C$ を超える高温の排気ガスの中から高効率に炭酸ガスを分離することができ、しかも、分離回収された炭酸ガスは高温であるため、高温の炭酸ガスの供給が必要とされる用途に使用すれば、エネルギーの節約が可能となる。

【0052】

【実施例】

(実施例1)炭酸ガス吸収材としての平均粒径 $1\mu m$ の $Li$ 、 $ZrO$ 、粉末153.1gと、 $Li_2CO_3$ 、62mol%、 $K_2CO_3$ 、38mol%からなる混合炭酸塩からなる平均粒径 $1\mu m$ の粉末38gをアルミナボールとともにポットにいれ1時間乾式混合した。その後この混合粉末を金型にいれ圧縮し厚さ約1mmの成形体とした。混合炭酸塩は全体の19.9重量%含有されている。

【0053】この成形体を図2に示す装置に炭酸ガス分離材として配置し、炭酸ガスの分離実験を行なった。図2において、1は炭酸ガスの分離材、4は気体流路である。炭酸ガス分離材は気体流路4内に設けられている。気体流路4に $550^{\circ}C$ の $CO_2$ ：20%、 $N_2$ ：46%、 $CO$ ：10%、 $H_2$ ：12%、 $H_2O$ ：12%とからなるガスを224l(標準状態換算)流し、1時間接触させた、その後 $650^{\circ}C$ の $CO_2$ ：50%、 $N_2$ ：16%、 $CO$ ：10%、 $H_2$ ：12%、 $H_2O$ ：12%から



なるガス2241(標準状態換算)を気体流路4に流した。その後、気体流路4のガスのCO<sub>2</sub>濃度を測定したところCO<sub>2</sub>濃度が54.1%に上昇した。

【0054】(比較例1)酢酸セルロースからなる膜にCO<sub>2</sub>:20%、N<sub>2</sub>:46%、CO:20%、H<sub>2</sub>:12%、H<sub>2</sub>O:12%とからなる500℃のガス中にさらしたところ、膜に熱による変質が生じ、炭酸ガスの分離は不可能であった。

【0055】(比較例2)実施例1の炭酸ガス吸収材に代えてγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる成形体を配置した以外は、実施例1と同様に炭酸ガスの分離実験を行なった。気体流路4のガスのCO<sub>2</sub>濃度を測定したところCO<sub>2</sub>濃度が50.0%のままであった。

【0056】(実施例2)炭酸ガス吸収材としての平均粒径1μmのLi<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>粒子をトルエン、ポリビニルブチラール、フタル酸ジブチルと共に20時間湿式混合してスラリーを調合し、ドクターブレード法によって厚さ2mm程度、気孔率55%程度のフィルムとした。このようにして得たLi<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>粒子によるフィルムを内径10cm・長さ100cmのステンレス管内壁に配置し、しかる後に加熱脱脂してLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>62mol%、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>38mol%からなる混合炭酸塩をmol比でLi<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>に対して10%溶融含浸した。

【0057】この後、この含浸体を図3に示す吸収筒容器22,23の中央部に配置し、炭酸ガス含有気体入口23,23'、回収ガス入口25,25'、気体出口24,24'、回収ガス出口26,26'を設置した。バルブ27,27'、28,28'の操作によってガス流路を切り替えられるようにした。

(1) まず、吸収筒容器22に対して、1気圧、550℃、CO<sub>2</sub>20%、Air80%から成るガスを毎分5Lの速度で10時間供給した。そして、CO<sub>2</sub>5%、Air95%のガスを得た。この間、吸収筒容器22に対してはガスを供給しなかった。

(2) バルブ操作によって、吸収筒容器22に対して、1気圧、550℃、CO<sub>2</sub>20%、Air80%から成るガスを毎分5Lの速度で10時間供給した。そして、CO<sub>2</sub>5%、Air95%のガスを得た。この間、吸収筒容器21に対しては650℃、CO<sub>2</sub>50%、Air50%からガスを毎分5Lの速度で10時間供給した。そして、CO<sub>2</sub>65%、Air35%のガスを得た。

(3) バルブ操作によって、吸収筒容器21に対して、1気圧、550℃、CO<sub>2</sub>20%、Air80%から成るガスを毎分5Lの速度で10時間供給した。CO<sub>2</sub>5%、Air95%のガスを得た。この間、吸収筒容器22に対しては650℃、CO<sub>2</sub>50%、Air50

%からガスを毎分5Lの速度で10時間供給した。そして、CO<sub>2</sub>65%、Air35%のガスを得た。

【0058】以上の操作によれば、図6に示すように炭酸ガスを吸収すべきガスを高温のまま連続的に供給・処理することができ、本来的に連続的に発生するエネルギープラントにおける炭酸ガス含有ガスの処理が可能となる。

【0059】(実施例3)炭酸ガス吸収材としての平均粒径1μmのLi<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>粒子をトルエン、ポリビニルブチラール、フタル酸ジブチルと共に20時間湿式混合してスラリーを調合し、ドクターブレード法によって厚さ2mm程度、気孔率55%程度のフィルムとした。このようにして得たLi<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>粒子によるフィルムを内径10cm・長さ200cmのステンレス管内壁に配置し、しかる後に加熱脱脂してLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>62mol%、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>38mol%からなる混合炭酸塩をmol比でLi<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>に対して10%溶融含浸した。

【0060】この後、この含浸体を図2に示す吸収筒容器の中央部に配置し、ガス入口、ガス出口をそれぞれ2ヶ所設置した。

(1) まず、吸収筒容器に対して、1気圧、550℃、CO<sub>2</sub>20%、Air80%から成るガスを毎分10Lの速度で10時間供給した。そして、CO<sub>2</sub>5%、Air95%のガスを得た。

(2) バルブ操作によって、吸収筒容器に対して、1気圧、650℃、CO<sub>2</sub>50%、Air50%から成るガスを毎分10Lの速度で10時間供給した。そして、CO<sub>2</sub>65%、Air35%のガスを得た。

(3) バルブ操作によって、吸収筒容器に対して、1気圧、550℃、CO<sub>2</sub>20%、Air80%から成るガスを毎分10Lの速度で10時間供給した。そして、CO<sub>2</sub>5%、Air95%のガスを得た。

以上の操作によれば、図6に示すように炭酸ガスを吸収すべきガスの流量を倍とすることができるものの連続的に吸収することは出来なかった。

【0061】(実施例4~7)平均粒径1μmのLi<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>粒子をトルエン、ポリビニルブチラール、フタル酸ジブチルと共に20時間湿式混合してスラリーを調合し、ドクターブレード法によって厚さ2mm程度のフィルムとした。このようにして得たLi<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>粒子によるフィルムを内径10cm・長さ100cmのステンレス管内壁に配置し、しかる後に加熱脱脂して気孔率55%程度の多孔質体とし、表1に示す炭酸塩をLi<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>に対して加熱含浸した。

【0062】

【表1】

10

20

30

40

13

14

	炭酸塩種類 (比はmol比)	添加量 (wt%)	主たる分離材が10%剥離 するまでの繰り返し回数
実施例4	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 62%/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 38%	5	167
実施例5	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 62%/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 38%	10	195
実施例6	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 50%/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 50%	10	244
実施例7	—	0	31

【0063】この後、この含浸体を図3に示す吸収筒容器22、23中央部に配置し、炭酸ガス含有気体入口23、23' 回収ガス入口25、25'、気体出口24、24'、回収ガス出口26、26'を設置した。バルブ27、27'、28、28'の操作によってガス流路を切り替えられるようにした。

(1) まず、吸収筒容器21に対して、1気圧、550℃、CO<sub>2</sub> 20%、Air 80%から成るガスを毎分5Lの速度で10時間供給した。そして、CO<sub>2</sub> 5%、Air 95%のガスを得た。この間、吸収筒容器22に

(2) バルブ操作によって、吸収筒容器22に対して、1気圧、550℃、CO<sub>2</sub> 20%、Air 80%から成るガスを毎分5Lの速度で10時間供給した。そして、CO<sub>2</sub> 5%、Air 95%のガスを得た。この間、吸収筒容器21に対しては650℃、CO<sub>2</sub> 50%、Air 50%からガスを毎分5Lの速度で10時間供給した。そして、CO<sub>2</sub> 65%、Air 35%のガスを得た。

(3) バルブ操作によって、吸収筒容器21に対して、1気圧、550℃、CO<sub>2</sub> 20%、Air 80%から成るガスを毎分5Lの速度で10時間供給した。CO\*

\*, 5%、Air 95%のガスを得た。この間、吸収筒容器22に対しては650℃、CO<sub>2</sub> 50%、Air 50%からガスを毎分5Lの速度で10時間供給した。そして、CO<sub>2</sub> 65%、Air 35%のガスを得た。

【0064】以上の操作を繰り返し、主たる炭酸ガス吸収材であるLi<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>の重量の10%が吸収筒から剥離するまでの回数を表1に併記した。混合アルカリ金属炭酸塩を添加した場合に繰り返し寿命が改善されることが判る。

【0065】(実施例8~12)炭酸ガス吸収材としての平均粒径1μmのLi<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>に粒径0.4~1.0μm程度のγ-リチウムアルミネートを表1に示す割合で添加し、ポリビニルブチラール、フタル酸ジブチルと共に20時間湿式混合してスラリーを調合し、ドクターブレード法によって厚さ2mm程度のフィルムとした。このようにして得たフィルムを内径10cm・長さ100cmのステンレス管内壁に配置し、しかる後に加熱脱脂して気孔率55%程度の多孔質体とし、炭酸塩をLi<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>に対して表2に示すとおり加熱含浸した。

【0066】

【表2】

	添加量 (wt%)	炭酸塩添加量 (Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> に対するmol%)	1000時間経過後の 処理後炭酸ガス濃度 (%)	1000時間経過後の 多孔質体残存率 (%)
実施例8	15	—	7	85
実施例9	20	—	6	87
実施例10	25	—	6	89
実施例11	25	10	5	99
実施例12	—	—	11	81

【0067】この後、この含浸体を図3に示す吸収筒容器の中央部に配置し、炭酸ガス含有気体入口23、23'、回収ガス入口25、25'、気体出口24、24'、回収ガス出口26、26'をそれぞれ2ヶ所設置した。図1に示すように吸収筒容器は(甲)(乙)2つ用意し、バルブ27、27'、28、28'操作によ

てガス流路を切り替えられるようにした。

(1) まず、吸収筒容器21に対して、1気圧、550℃、CO<sub>2</sub> 20%、Air 80%から成るガスを毎分2.5Lの速度で10時間供給した。そして、CO<sub>2</sub> 5%、Air 95%のガスを得た。この間、吸収筒容器22に対してはガスを供給しなかった。

(2) バルブ操作によって、吸収筒容器22に対して、1気圧、550℃、CO<sub>2</sub> 20%、Air 80%から成るガスを毎分2.5Lの速度で10時間供給した。そして、CO<sub>2</sub> 5%、Air 95%のガスを得た。この間、吸収筒容器21に対しては650℃、CO<sub>2</sub> 50%、Air 50%からガスを毎分2.5Lの速度で10時間供給した。そして、CO<sub>2</sub> 65%、Air 35%のガスを得た。(3) バルブ操作によって、吸収筒容器21に対して、1気圧、550℃、CO<sub>2</sub> 20%、Air 80%から成るガスを毎分2.5Lの速度で10時間供給した。CO<sub>2</sub> 5%、Air 95%のガスを得た。この間、吸収筒容器22に対しては650℃、CO<sub>2</sub> 50%、Air 50%からガスを毎分2.5Lの速度で10時間供給した。そして、CO<sub>2</sub> 65%、Air 35%のガスを得た。

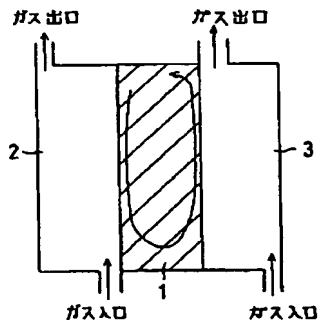
【0068】以上の操作を1000時間経過するまで繰り返し、650℃、50%、Air 50%からガスを一時的に毎分5Lの速度で供給した際のCO<sub>2</sub>組成を表2に併記した。また、その後室温に冷却し、残存した多孔質体の重量を測定して残存率を求め、その結果も表2に併記した。リチウムアルミネートを添加した場合には、繰り返し寿命が長く長時間経過しても速やかな炭酸ガスの吸収が確保されることが判る。

【0069】

【発明の効果】以上述べた如く本発明によれば、圧力制御なしで容易に炭酸ガスの分離ができる炭酸ガスの分離方法を提供することができる。また、本発明によれば高温の排ガス中から直接炭酸ガスの分離をすることが可能となり、高温の排ガス中から少ないエネルギーで炭酸ガスの分離をすることができる。

\*30

【図1】



\*【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1の発明の一実施形態である炭酸ガス分離装置を示す概略図。

【図2】 本発明の第1の発明の一実施形態である炭酸ガス分離装置を示す概略図。

【図3】 本発明の第1の発明の一実施形態である炭酸ガス分離装置を示す概略図。

【図4】 炭酸ガス分離装置を有する熔融炭酸塩型発電システムの概略図。

10 【図5】 熔融炭酸塩型燃料電池の電極反応を示す反応式。

【図6】 実施例3、実施例4における装置の運転時間とガス流量の関係図。

【符号の説明】

1, 1' ...炭酸ガス吸収材を含有する分離材

2 ...炭酸ガスが含有気体の流路

3 ...回収された炭酸ガスの流路

4, 4' ...ガス流路

11 ...アノード

12 ...カソード

13 ...リフォーマ

14 ...シフトコンバータ

15 ...炭酸ガス分離装置

21, 22 ...炭酸ガス吸収筒

23, 23' ...炭酸ガス含有気体入口

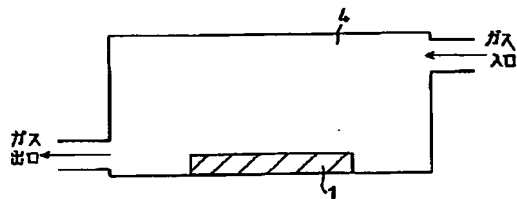
24, 24' ...気体出口

25, 25' ...回収ガス入口

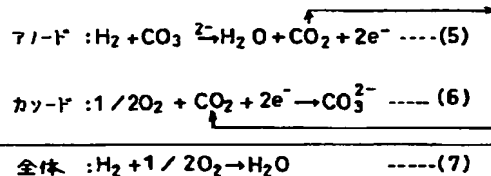
26, 26' ...ガス出口

27, 27', 28, 28' ...バルブ。

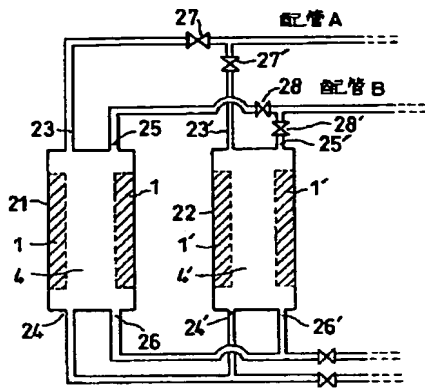
【図2】



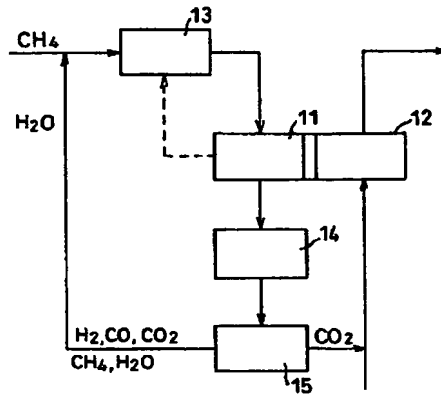
【図5】



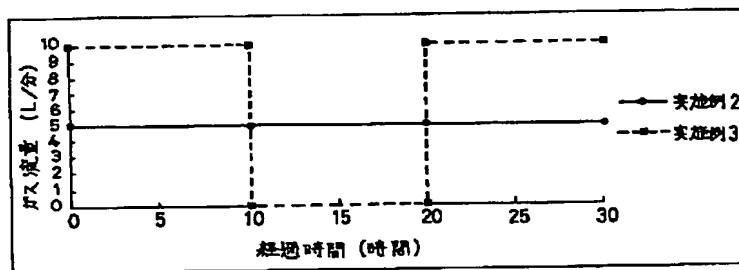
【図3】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 富松 師浩  
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
 式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 渡邊 明子  
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
 式会社東芝研究開発センター内